

УДК 504.064:622.32

*О.Ф.Бабаджанова, к.т.н., доцент, О.Б.Назаровець, Ю.Е.Павлюк, к.т.н., доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

КІНЕТИКА ПОГЛИНАННЯ НАФТОПРОДУКТІВ НЕОРГАНІЧНИМИ АДСОРБЕНТАМИ

Проведено дослідження неорганічних адсорбентів для запобігання забруднення ґрунту нафтопродуктами при аваріях. Як адсорбенти використовували неорганічні алюмосилікати - спучений вермікуліт, порошок перліту, сорбент марки Tonsil, дрібнозернистий цеоліт та активовану глину.

Визначено здатність алюмосилікатних адсорбентів поглинати нафту і нафтопродукти (газовий конденсат, дизельне паливо) та доведено, що сорбенти впливатимуть на зниження рівня забруднення ґрунту нафтопродуктами.

Ключові слова: адсорбент, нафтопродукти, кінетика поглинання

Постановка проблеми. За даними ООН, у багатьох країнах світу природні та техногенні катастрофи завдають збитків, які становлять приблизно 2-4 % валового внутрішнього продукту держави [1]. Однією з найбільш важливих проблем сучасності є забруднення нафтою і нафтопродуктами води і ґрунтового покриву територій внаслідок аварійних ситуацій при поводженні з нафтопродуктами – зберіганні, транспортуванні і переробці [2]. Основною причиною загострення екологічної обстановки в районах розташування підприємств видобутку та переробки нафти є аварійні розливи нафтопродуктів в результаті технічного зношування обладнання об'єктів і, як наслідок, надзвичайних ситуацій (НС), вірогідність появи яких неможливо виключити. Таким чином, зниження техногенного впливу на навколишнє природне середовище досягається комплексно - як заходами профілактики НС, так і сучасними методами ліквідації їх наслідків [3].

Щорічно у світі трапляється понад 60 великих аварій і близько 20 тис. випадків, що супроводжуються значними розливами нафти на великі території, загибеллю людей, тварин та рослин, а також великими матеріальними втратами. Найрезонанснішими за останні роки були такі аварії [4-5].

В результаті прориву проіржавілого нафтопроводу на березі Північного Льодовитого океану в районі родовища Прудо-Бей (Prudhoe Bay) в штаті Аляска вилилось біля мільйона літрів нафти. За оцінками екологів, сировою нафтою було вкрито засніжену тундру площею в один гектар.

Поблизу берегів Бразилії вибухнула плавуча нафтодобувна платформа, 11 працівників загинули на місці роботи. Платформа повністю затонула через 5 днів після аварії. Було витрачено 100 мільйонів доларів для її порятунку. Унаслідок аварії півтора мільйона літрів нафти вилилося в море. Платформа коштувала 500 мільйонів доларів і вважалася найбільшою у світі.

Під час шторму в Керченській протоці зазнали аварії 15 суден, внаслідок чого в морі опинилися біля 1,2-3 тисяч тонн мазуту, а також 6,8 тисяч тонн сірки. Результатом катастрофи стала масова загибель птахів і риби в Керченській протоці [6].

З лютого по жовтень 1994 р. внаслідок розриву трубопроводу тисячі тонн сирової нафти вилилися на незаймані простори арктичної тундри в Республіці Комі (Росія). Кількість наф

ти, що вилилася, оцінюють у 60 000 - 280 000 т. В результаті катастрофи нафтова плівка покрила ділянку завдовжки 18 км [7].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На місцях аварійних розливів нафтопродуктів на водній поверхні і ґрунті для запобігання подальшому розливу нафтопродуктів і зниження негативного впливу наслідків аварії на навколишнє середовище застосовують спеціальні заходи, технологічне устаткування і спеціальні машини направлені. Для локалізації

викидів нафтопродуктів на водній поверхні встановлюються греблі (обвалування) і бонові загородження [8].

Одним із компонентів комплексу очищення нафтових забруднень є застосування нафтових сорбентів для поглинання пролитої нафти. Застосування сорбентів для збору нафтопродукту, що розлився, вже давно стало загальноновизнаною міжнародною практикою. Зараз у світі пропонується або використовується для ліквідації розливів нафти близько двох сотень різних сорбентів, які підрозділяють на неорганічні, природні органічні і органомінеральні, а також синтетичні [9]. Останнім часом дослідженню нових видів сорбентів приділяється значна увага [10].

Полікомпонентність і гетерогенність ґрунту, а також різний хімічний склад нафтопродуктів, не завжди дозволяють правильно підібрати той чи інший сорбент. За таких обставин актуальними є дослідження, що полягають у вивченні різних сорбентів та їх оптимальних концентрацій для ліквідації наслідків аварійних виливів різних видів нафтопродуктів на конкретний тип ґрунту.

Метою проведених досліджень було визначення здатності адсорбентів неорганічного походження поглинати нафтопродукти.

В дослідженнях використовували нафтопродукти, характеристика яких наведена в таблиці 1.

Як адсорбенти використовували неорганічні алюмосилікати – спучений вермікуліт, порошок перліту, сорбент марки Tonsil, дрібнозернистий цеоліт та глину, активовану обробкою мінеральними кислотами (так звану вибілну глину). Високі адсорбційні, каталітичні, іонообмінні властивості алюмосилікатних мінералів, наявність ефективних методів регулювання їх геометричної структури і хімічної природи поверхні, існування великих промислових родовищ і низька вартість роблять економічно доцільним їх використання.

Таблиця 1

Характеристика нафтопродуктів

Вид нафтопродукту	Властивості			
	Фракційний склад	Густина, кг/м ³	Температура початку кипіння, °С	Температура кінця кипіння, °С
Нафта Орховицького родовища	Смолиста, з високим вмістом поліциклічної ароматики і гетероатомних сірковмісних сполук	980	97	До 350 °С википає 32%
Дизпаливо коксування	Малов'язка фракція	865	165	365
Газовий конденсат Перещепинського родовища	З підвищеним вмістом нафтових і ароматичних вуглеводнів	750	44	289
Ароматизована олива-теплоносій АМТ-300	Суміш нафтових, парафінових та ароматичних вуглеводнів	960	330	475

Кінетику поглинання сорбентів досліджували методом капілярного піднімання рідини. Для цього в скляну трубку засипався сорбент на висоту 15 см (рис. 1). Трубка з сорбентом закріплювалася в штативі і нижнім торцем з сіткою упиралася в дно чашки Петрі з налитим нафтопродуктом. Секундоміром фіксувався час підйому рідини по шару сорбенту.

При цьому швидкість поглинання нафтопродукту сорбентом в трубці дорівнює:

$$v = h / \tau,$$

де h – висота піднімання нафтопродукту, см; τ – час піднімання, с.

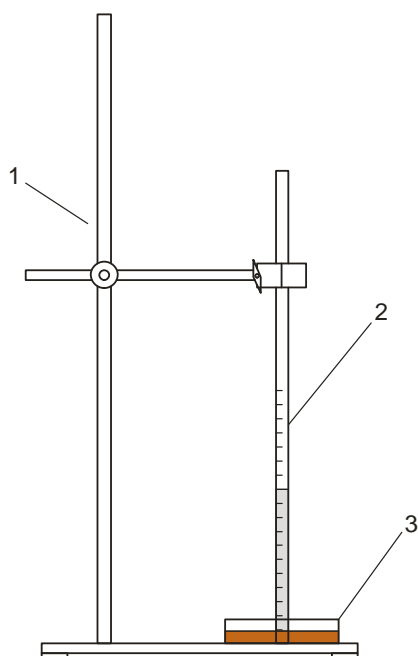


Рис. 1. Схема установки:

1 – штатив; 2 – скляна трубка; 3 – чашка Петрі

Дослідженнями встановлено, що при поглинанні нафтопродуктів сорбенти не збільшуються в об'ємі і не втрачають механічної міцності. Крім того, під час проведення дослідів виявилось, що при поглинанні сорбентами нафти вона розділялась на фракції. Більш в'язкі складові знаходилися внизу стовпчика сорбента, візуально вони виглядали темними (коричнево-чорний колір), потім по висоті розташовувалися все більш світлі компоненти. Аналогічні явища спостерігали і при поглинанні газового конденсату. Особливо яскраво це проявлялось для перліту.

На основі одержаних результатів побудовано графічні залежності висоти піднімання нафтопродукту по сорбенту від часу поглинання та розраховано швидкість поглинання нафтопродуктів.

Математичну обробку одержаних експериментальних даних здійснювали з використанням ЕОМ, із застосуванням програми Microsoft Excel. Побудовані лінії Тренда з максимальною величиною достовірності апроксимації характеризують криві більшості сорбентів як поліном 3-ого степеня (рис.2). Тільки для вермикуліту всі залежності описуються логарифмічною кривою. Також відрізняються криві поглинання нафти, які для всіх сорбентів з найбільшою точністю описуються поліномом 4-ого степеня.

Результати дослідження кінетики поглинання нафтопродуктів різними сорбентами представлені у вигляді зведених графіків, 2 з яких наведено на рис. 3. Їх аналіз показав, що зі збільшенням густини нафтопродуктів швидкість їх поглинання зменшується. Для дизпалива криві поглинання перліту, цеоліту і Tonsil мають плавний, майже прямолінійний характер (рис.3,а). Подібний характер мають залежності при поглинанні газового конденсату.

Швидкість поглинання АМТ-300 до висоти 5 см найвища у вермикуліту ($1,67 \cdot 10^{-2}$ - $0,08 \cdot 10^{-2}$ см/с), швидкість поглинання інших сорбентів значно нижча (від $2,08 \cdot 10^{-2}$ - $0,03 \cdot 10^{-2}$ до $0,05 \cdot 10^{-2}$ - $0,01 \cdot 10^{-2}$ см/с) (рис. 3,б). Потім швидкість поглинання плавно знижується.

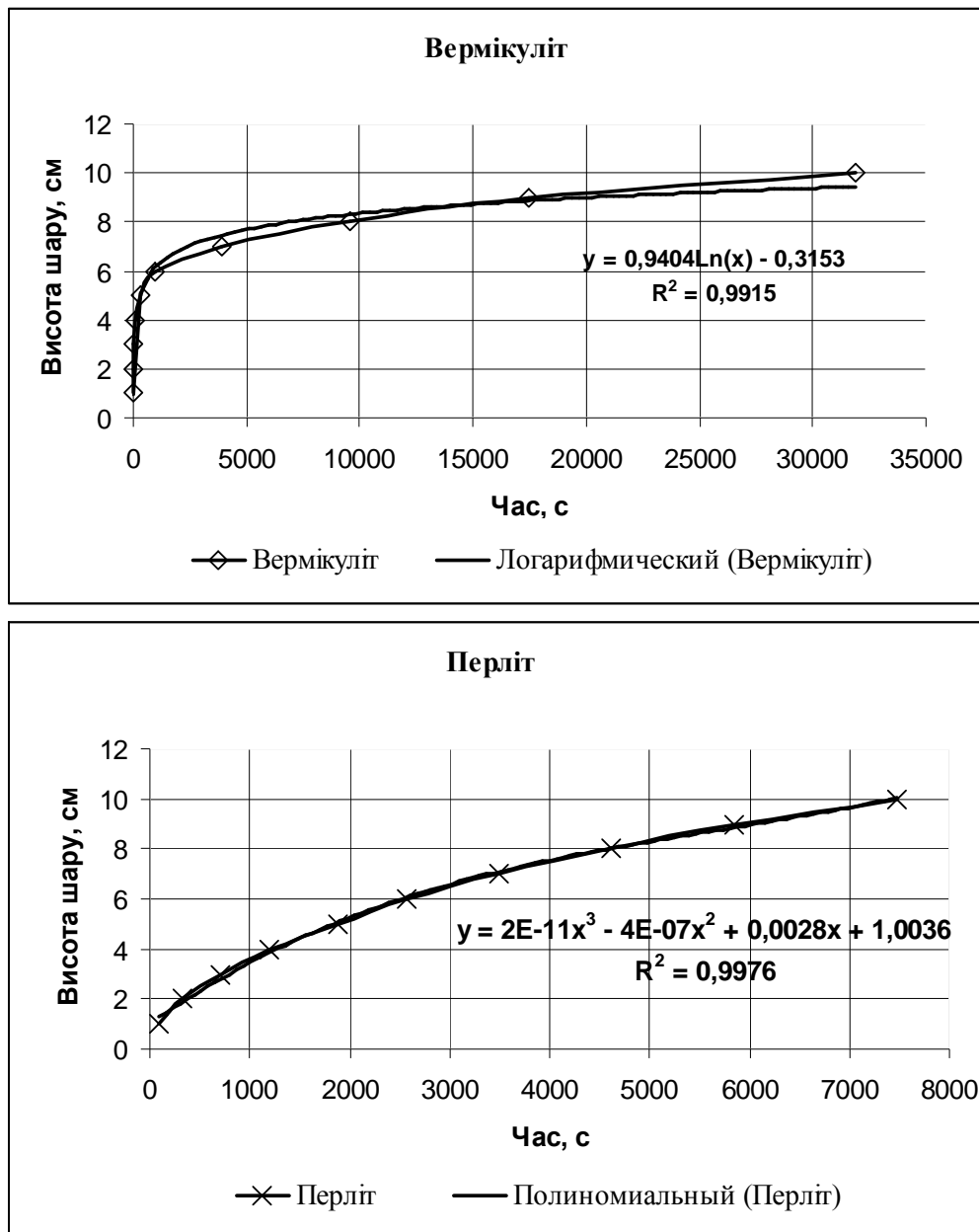
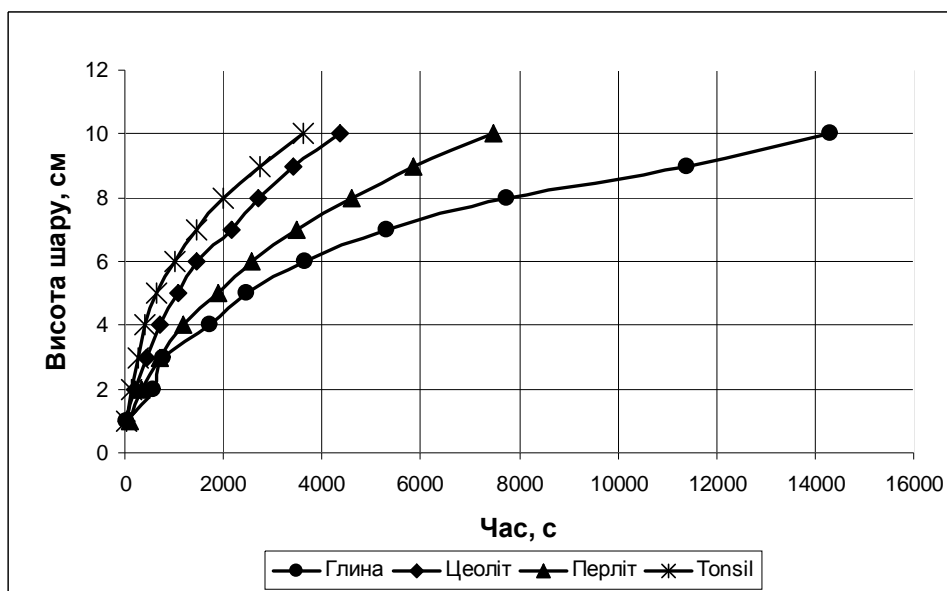
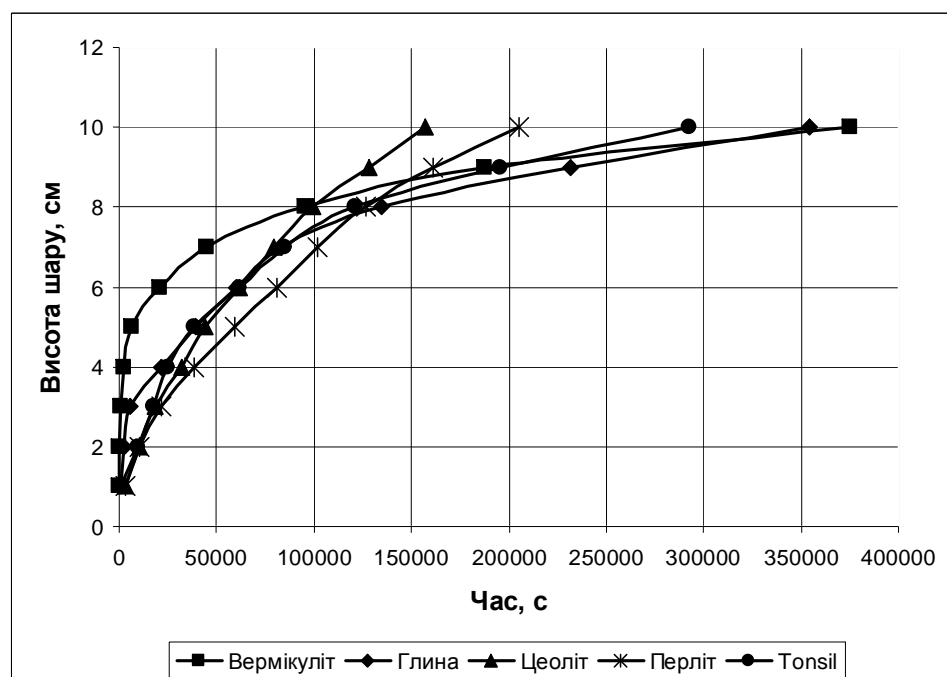


Рис. 2. Залежність висоти піднімання дизпалива по сорбенту від часу з накладеною лінією Тренда

Швидкість поглинання нафти для всіх сорбентів низька, навіть на початковій стадії поглинання вона не перевищує $0,08 \cdot 10^{-2} - 0,17 \cdot 10^{-2}$ см/с, а надалі ще знижується. Очевидно, це пов'язано з високою в'язкістю нафти.



а



б

Рис. 3. Залежність висоти піднімання ДП (а) та АМТ- 300 (б) по сорбенту від часу

Окремо слід сказати про вермікуліт, його поглинання до висоти підйому 5-6 см характеризується дуже високою швидкістю ($10 \cdot 10^{-2} - 1,67 \cdot 10^{-2}$ см/с), а пізніше швидкість поступово знижується майже до стабільної ($0,05 \cdot 10^{-2} - 0,02 \cdot 10^{-2}$ см/с). Вермікуліт дуже повільно поглинає нафту – 5 см сорбенту змочувалося нафтою 40 годин.

Резерв часу для локалізації нафтового розливу без істотних збитків для навколишнього середовища, залежно від погодних умов, звичайно не повинен перевищувати 24-72 годин з моменту аварії. Використання для ліквідації нафтового забруднення сорбентів, швидкість поглинання яких висока, дозволить достатньо швидко локалізувати забруднення, зменшивши до мінімуму шкоду для довкілля.

Слід вважати, що найбільш придатними для використання будуть ті сорбенти, які поєднують високу поглинальну здатність певного нафтопродукту з низьким водопоглинанням. Аналіз одержаних результатів показує, що такі оптимальні поєднання властивостей характерні для сорбентів Tonsil та вибільна глина.

Встановлено, що поглинальна здатність сорбентів Tonsil та вибільна глина вища порівняно з іншими неорганічними сорбентами, вища також швидкість поглинання (в 2-4 рази), відповідно на очищення поверхні ґрунту від нафтопродукту необхідно менше часу.

Висновки. Таким чином, вивчено кінетику поглинання нафтопродуктів різними сорбентами. Встановлено, що на початковій стадії найвищу швидкість поглинання має вермікуліт, але в подальшому швидкість значно знижується, найкраще він поглинає масло АМТ-300. Сорбент Tonsil має високу швидкість поглинання дизпалива і газового конденсату. Швидкість поглинання нафти всіма сорбентами невисока, краще її поглинає глина. Сорбенти впливатимуть на зниження рівня забруднення ґрунту нафтопродуктами. Найбільш ефективна дія даних сорбентів до АМТ-300 і газового конденсату, менше поглинаються нафта і дизпаливо.

Список літератури:

1. *Звіт Європейської комісії ООН з питань виникнення техногенних аварій пов'язаних з вилівами нафти і нафтопродуктів.* 2007р.
2. *Звіт Всесвітнього фонду дикої природи (WWF) "Разливы нефти: проблемы, связанные с ликвидацией последствий разливов нефти в морях".* 2008р.
3. *Воробьев Ю.Л. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.* – М.: Изд. "Институт риска и безопасности", 2007. – 376 с
4. [http // www.bellona.ru](http://www.bellona.ru).
5. [http // www.greenpeace.ru](http://www.greenpeace.ru)
6. *Програма МНС щодо ліквідації забруднення акваторії Керченської протоки.* 2007 р.
7. *Найбільші екологічні катастрофи, пов'язані з добуванням та транспортуванням нафти* [http // www.biorayzon.ru](http://www.biorayzon.ru).
8. *Методы и средства борьбы с нефтяными загрязнениями вод мирового океана.* Л.: Гидрометеиздат, 1989 .- т.8.- 204 с.
9. *Глазкова Е.А., Стрельникова Е.Б. Применение минеральных адсорбентов для очистки водных сред от нефтепродуктов // Химия нефти и газа. Материалы V международной конференции, Томск-2003.- С.585-587.*
10. *Пономарева И.Б., Шаранина Л.Г., Ермаченко А.Б., Двигало Н.В. Порошкообразные сорбенты из отходов производства для очистки от нефти //Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конф. "Екологічні дослідження у промислових регіонах України".-Дніпропетровськ: В-во ДНУ, 2005.- С.78-81.*

О.Ф. Бабаджанова, к.т.н., доцент, О.Б. Назаровец, Ю.Э. Павлюк, к.т.н., доцент

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АДСОРБЕНТАМИ

Проведено исследование неорганических адсорбентов для предотвращения загрязнения почвы нефтепродуктами при авариях. Как адсорбенты использовали неорганические алюмосиликаты - вспученный вермикулит, порошок перлита, сорбент марки Tonsil, мелкозернистый цеолит и активированную глину

Определена способность алюмосиликатных адсорбентов поглощать нефть и нефтепродукты (газовый конденсат, дизельное топливо) и доказано, что сорбенты будут влиять на снижение уровня загрязнения почвы нефтепродуктами.

Ключевые слова: адсорбент, нефтепродукты, кинетика поглощения.

*O.F. Babadzhanova, Assoc. prof, O.B. Nazarovets', Yu.E. Pavlyuk , Assoc. Prof.
(Lviv State University of Vital Activity Safety)*

ABSORPTION KINETICS OF OILPRODUCTS BY INORGANIC ADSORBENTS

The article deals with the research of inorganic adsorbents for prevention of contamination of soil by oilproducts during the accidents. For adsorbents were used inorganic aluminumsilicates – porous vermiculite, powder of pearlite, Tonsil sorbent, fine-grained zeolite and activated clay.

The ability of aluminumsilicate adsorbents to take in different oilproducts (gas condensate, diesel fuel) is determined and sorbents influence in the decreasing of the oilproducts pollution of the soil level is proved.

Key words: adsorbent, oilproducts, absorption kinetics.